

Keramischer Separator für elektrochemische Zellen mit verbesserter Leitfähigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Separator für eine elektrochemische Zelle, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen Separators sowie eine elektrochemische Zelle, die einen solchen Separator umfasst.

Unter elektrochemischer Zelle oder Batterie sind in dieser Beschreibung Batterien und Akkumulatoren (Sekundärbatterien) jeder Art zu verstehen, insbesondere Alkali-, wie z.B. Lithium-, Lithiumionen-, Lithium-Polymer-, und Erdalkali-Batterien und -Akkumulatoren und zwar auch in Form von Hochenergie- oder Hochleistungssystemen.

Elektrochemische Zellen umfassen gegenpolige Elektroden, die durch einen Separator unter Aufrechterhaltung von Ionenleitfähigkeit, voneinander separiert sind.

Herkömmlicherweise ist ein Separator ein dünner, poröser, elektrisch isolierender Stoff mit hoher Ionendurchlässigkeit, guter mechanischer Festigkeit und Langzeitstabilität gegen die im System, z. B. im Elektrolyten der elektrochemischen Zelle, verwendeten Chemikalien und Lösemittel. Er soll in elektrochemischen Zellen die Kathode von der Anode elektronisch völlig isolieren. Außerdem muss er dauerelastisch sein und den Bewegungen im System, z. B. im Elektrodenpaket beim Laden und Entladen, folgen.

Der Separator bestimmt maßgeblich die Lebensdauer der Anordnung, in der er verwendet wird, z. B. die einer elektrochemischen Zelle. Die Entwicklung wiederaufladbarer elektrochemischer Zellen oder Batterien wird daher durch die Entwicklung geeigneter Separatormaterialien beeinflusst. Allgemeine Informationen über elektrische Separatoren und Batterien können z. B. bei J.O. Besenhard in „Handbook of Battery Materials“ (VCH-Verlag, Weinheim 1999) nachgelesen werden.

Hochenergiebatterien werden in verschiedenen Anwendungen eingesetzt, bei denen es darauf ankommt eine möglichst große Menge an elektrischer Energie verfügbar zu haben. Dies ist beispielsweise bei Traktionsbatterien aber auch bei der Not-Strom-Versorgung mit Batterien (Auxillary Power Systems) der Fall. Die Energiedichte wird dabei häufig in gewichts- [Wh/kg]

oder in volumenbezogenen [Wh/L] Größen angegeben. Augenblicklich werden in Hochenergiebatterien Energiedichten von 350 bis 400 Wh/L und von 150 bis 200 Wh/kg erreicht. Die abgefragte Leistung bei solchen Batterien ist nicht so groß, so dass man Kompromisse hinsichtlich des Innenwiderstandes machen kann. Das heißt, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyt gefüllten Separators beispielsweise nicht so groß sein muss wie bei Hochleistungsbatterien, so dass dadurch auch andere Separatorkonzepte möglich werden.

So können bei Hochenergiesystemen auch Polymerelektrolyte eingesetzt werden, die mit 0,1 bis 2 mS/cm eine doch recht geringe Leitfähigkeit besitzen. Solche Polymerelektrolytzellen können nicht als Hochleistungsbatterien eingesetzt werden.

Separatormaterialien für die Anwendung in Hochleistungsbatteriesystemen müssen folgende Eigenschaften besitzen:

Sie müssen möglichst dünn sein, um einen geringen spezifischen Platzbedarf zu gewährleisten und um den Innenwiderstand klein zu halten. Um diese geringen Innenwiderstände zu gewährleisten ist es wichtig, dass der Separator auch eine große Porosität aufweist. Ferner müssen sie leicht sein, damit ein geringes spezifisches Gewicht erreicht wird. Außerdem muss die Benetzbarkeit hoch sein, da sonst nicht benetzte Totzonen entstehen.

In vielen, vor allem mobilen Anwendungen werden sehr große Energiemengen benötigt (z. B. in Traktionsbatterien). Die Batterien in diesen Anwendungen speichern im vollgeladenen Zustand also große Energiemengen. Hierfür muss der Separator sicher sein, da in diesen Batterien sehr große elektrische Energiemengen transportiert werden. Diese Energien dürfen bei einer Fehlfunktion der Batterie, wie z.B. Überladung oder Kurzschluss, bzw. bei einem Unfall nicht unkontrolliert freigesetzt werden, da dies unweigerlich zur Explosion der Zelle unter Feuererscheinung führen würde.

Derzeitig eingesetzte Separatoren bestehen überwiegend aus porösen organischen Polymerfilmen bzw. aus anorganischen Vliesstoffen, wie z. B. Vliesen aus Glas- oder Keramik-Materialien oder auch Keramikpapieren. Diese werden von verschiedenen Firmen hergestellt. Wichtige Produzenten sind hier: Celgard, Tonen, Ube, Asahi, Binzer, Mitsubishi, Daramic und andere.

Die Separatoren aus anorganischen Vliesstoffen oder aus Keramikpapier sind mechanisch sehr unbeständig und führen leicht zu Kurzschlüssen, so dass keine große Standzeit erreicht werden kann.

- 5 Ein typischer organischer Separator besteht z. B. aus Polypropylen oder aus einem Polypropylen/Polyethylen/Polypropylen-Verbund. Ein großer Nachteil dieser organischen Polyolefinseparatoren ist deren geringe thermische Belastbarkeit von unter 150 °C. Schon ein kurz anhaltendes Erreichen des Schmelzpunkts dieser Polymere führt zu einem weitgehendem Schmelzen des Separators und zu einem Kurzschluss in der elektrochemischen Zelle, die einen
10 solchen Separator einsetzt. Der Einsatz solcher Separatoren ist daher generell nicht sicher. Denn beim Erreichen von höheren Temperaturen, insbesondere von über 150°C oder gar 180°C werden diese Separatoren zerstört.

- Um diese Nachteile zu überwinden, gab es erste Versuche anorganische Verbundmaterialien als
15 Separatoren einzusetzen. So wird in DE 198 38 800 C1 ein elektrischer Separator mit einer Verbundstruktur vorgeschlagen, der ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer darauf befindlichen Beschichtung umfasst. Das Material des Substrates ist ausgewählt aus Metallen, Legierungen, Kunststoffen, Glas und Kohlefaser oder einer Kombination solcher Materialien, und die Beschichtung ist eine flächig durchgehende,
20 poröse, elektrisch nicht leitende keramische Beschichtung. Der Einsatz der keramischen Beschichtung verspricht thermische und chemische Beständigkeit. Die Separatoren, die einen Träger oder ein Substrat aus elektrisch leitendem Material aufweisen (wie im Beispiel angegeben), haben sich allerdings als ungeeignet für elektrochemische Zellen herausgestellt, da die Beschichtung in der beschriebenen Dicke nicht großflächig fehlerfrei hergestellt werden
25 kann. Somit kommt es sehr leicht zu Kurzschlüssen. Außerdem sind so dünne Metallgewebe, wie sie für sehr dünne Separatoren benötigt werden, kommerziell nicht verfügbar.

- In vorangehenden Arbeiten (DE 101 42 622) konnte gezeigt werden, dass mit einem Material, das ein flächiges, mit einer Vielzahl von Öffnungen versehenes, flexibles Substrat mit einer auf
30 und in diesem Substrat befindlichen Beschichtung umfasst, wobei das Material des Substrates ausgewählt ist aus gewebten oder ungewebten, nicht elektrisch leitfähigen Fasern von Glas oder Keramik oder einer Kombination solcher Materialien und die Beschichtung eine poröse,

elektrisch isolierende, keramische Beschichtung ist, und wobei der resultierende Separator eine Dicke von kleiner 100 μm aufweist und biegsam ist, ein Separator herstellbar ist, der in Verbindung mit dem Elektrolyten einen genügend geringen Widerstand aufweist und trotzdem eine ausreichend große Langzeitbeständigkeit aufweist. Der in DE 101 42 622 beschriebene
5 Separator weist zwar eine sehr hohe Leitfähigkeit auf, jedoch genügt der dort beschriebene Separator immer noch nicht den Anforderungen an einen technisch einsetzbaren Separator bezüglich der Dicke und des Gewichts sowie der Sicherheit.

In der DE 102 08 277 wurde das Gewicht und die Dicke des Separators dadurch reduziert, dass
10 ein Polymervlies eingesetzt wurde, aber auch die dort beschriebenen Ausführungsformen eines Separators genügen noch nicht allen Anforderungen an einen Separator für eine Lithium-Hochenergiebatterie, insbesondere weil in dieser Anmeldung besonderer Wert gelegt wurde auf möglichst große Poren des Separators. Mit den dort beschriebenen, bis 5 μm großen Partikeln ist es aber nicht möglich, 10 bis 40 μm dicke Separatoren herzustellen, da hier nur einige wenige
15 Partikel übereinander zu liegen kämen. Dadurch würde der Separator zwangsläufig eine große Fehler- und Störstellendichte (z. B. Löcher, Risse, ...) aufweisen.

In der noch nicht veröffentlichten Anmeldung DE 102 55 122 wurden zur Erhöhung der Standzeit der Separatoren die Poren der keramischen Beschichtung mit feinen Teilchen
20 ausgewählt aus SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiC , Li_2CO_3 , Li_3N , LiAlO_2 , oder $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ mit $1 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$ und $1 \leq z \leq 2$ ausgerüstet. Durch diese Maßnahme konnte die Langzeitstabilität solcher Separatoren verbessert werden. Bezüglich der Ionenleitfähigkeit von keramischen oder halbkeramischen Separatoren besteht allerdings weiterhin Verbesserungsbedarf.

25 Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zu Grunde einen Separator für eine elektrochemische Zelle bereitzustellen, der eine weiter verbesserte Ionenleitfähigkeit aufweist, und deshalb insbesondere für Lithium-Hochleistungsbatterien hervorragend geeignet ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass keramische Separatoren durch einen Austausch
30 zumindest eines Teils der als keramische Partikel üblicherweise eingesetzten Oxide, wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 oder ZrO_2 durch Zeolith-Partikel eine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit des mit dem Elektrolyten getränkten Separators erzielt werden kann. Weshalb der Austausch

zumindest eines Teils der keramischen Partikel durch Zeolith-Partikel zu dieser Erhöhung führt konnte noch nicht zweifelsfrei geklärt werden.

In DE 100 55 612 und WO 02/38259 wurden Membranen auf Basis von mit Keramik beschichteten Trägermaterialien, wie z.B. Vliesen oder Geweben von Polyamiden hergestellt, die als trennaktive Schichten Zeolithe aufwiesen. Separatoren werden dort aber nicht beschrieben. Die Herstellung der trennaktiven Schicht erfolgt in den dort beschriebenen Systemen zudem sehr aufwändig durch Synthese der Zeolithe innerhalb der Membran.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Separator für elektrochemische Zellen, insbesondere ein Batterieseparator, umfassend einen porösen Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, aus durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebten Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5
15 bis 10 μm , der dadurch gekennzeichnet ist, dass die anorganische Beschichtung von 75 bis 99 Massenteile eines oder mehrerer Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist und von 1 bis 25 Massenteile von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm zumindest eines Zeolithen aufweist.

20 Ebenso ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Separators, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer keramischen Beschichtung versehen wird, wofür auf und in den Träger eine Suspension aufgebracht wird und diese durch zumindest einmaliges Erwärmen auf und im Träger verfestigt wird, wobei die Suspension ein Sol und
25 zumindest zwei Fraktionen von Partikel aufweist, von denen die erste Fraktion Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm , ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweist und mit einem Anteil von 75 bis 99 Massenteilen vorhanden ist und von denen die zweite Fraktion Zeolith-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist und mit einem Anteil von 1 bis 25 Massenteilen vorhanden ist.

30

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines erfindungsgemäßen Separators als Separator in Batterien sowie Batterien, insbesondere

Lithium-Ionen-Batterien, die einen erfindungsgemäßen Separator aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren haben den Vorteil, dass solchermaßen mit Zeolithen ausgestattete Separatoren sich durch vergleichbare Porositäten, Porengrößen, Gurley-Zahlen, etc. auszeichnen wie die aus dem Stand der Technik bekannten Separatoren, die MacMullin-Zahlen aber signifikant, um bis zu einem Faktor 2, erhöht sind. Eine hohe McMullin-Zahl bedeutet aber auch gleichzeitig eine hohe Ionenleitfähigkeit.

Der erfindungsgemäße Separator und ein Verfahren zu seiner Herstellung wird im Folgenden beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein soll.

Der erfindungsgemäße Separator für elektrochemische Zellen umfassend einen porösen Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung, aus durch einen anorganischen Kleber miteinander und mit dem Träger verklebten Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm , zeichnet sich dadurch aus, dass die anorganische Beschichtung von 75 bis 99 Massenteile, vorzugsweise von 80 bis 90 Massenteile eines oder mehrerer Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist und von 1 bis 25 Massenteile, vorzugsweise 10 bis 20 Massenteile von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm zumindest eines Zeolithen aufweist. Bei einer Überschreitung der 25 Massenanteile an Zeolith-Partikeln verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften der Separatoren, so dass diese nicht mehr sinnvoll in Batterien eingesetzt werden können.

Die im Separator vorhandenen Zeolith-Partikel können die Zeolithe in der H^+ -, Na^+ - oder Li^+ -Form aufweisen. Als Zeolithe kommen prinzipiell alle bekannten Zeolithe in Frage. Vorzugsweise sind die weniger hydrophoben Typen in der anorganischen Beschichtung vorhanden. In dem erfindungsgemäßen Separator sind bevorzugt als Zeolith-Partikel Partikel, ausgewählt aus den Zeolithen Zeolith-A, Zeolith-Y oder Zeolith-USY vorhanden. In der nachfolgenden Tabelle 1 werden einige Stoffdaten für Zeolithe der Degussa AG (Wessalith P) und der Zeolyst (CBVxxxx) angegeben. Es können aber auch andere aus dem Stand der Technik bekannte Zeolithe eingesetzt werden.

Tabelle 1: Einige Zeolithe mit ausgewählten Stoffdaten

Bezeichnung	Name	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Austauschkap. meq/g	Rel. Hydrophobie
A	Wessalith P	1,3	11,2	< 0,1
Y	CBV600	5,2	4,8	1,8
USY	CBV720	30	1,05	2,6
ZSM 5	CBV3024	30	1,05	3
ZSM9	CBV30014	300	≈ 0	25

Mol-Verhältnis

- 5 Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Separatoren Träger auf, die flexibel sind und bevorzugt eine Dicke von weniger als 50 µm aufweisen. Durch die Flexibilität des Trägers wird gewährleistet, dass auch der erfindungsgemäße Separator flexibel sein kann. Solche flexiblen Separatoren sind vielseitiger einsetzbar, z. B. in sogenannten Wickelzellen. Die Dicke des Trägers hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die
- 10 Flexibilität aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Trägers abhängig ist.

- Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator deshalb Träger auf, die eine Dicke von kleiner 30 µm, besonders bevorzugt kleiner 20 µm aufweisen. Um eine ausreichend hohe
- 15 Leistungsfähigkeit der Batterien, insbesondere bei Lithiumionenbatterien erreichen zu können hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der erfindungsgemäße Separator einen Träger aufweist, der vorzugsweise eine Porosität von größer 40 %, bevorzugt von 50 bis 97 %, besonders bevorzugt von 60 bis 90 % und ganz besonders bevorzugt von 70 bis 90 % aufweist. Die Porosität ist dabei definiert als das Volumen des Trägers (100 %) minus dem Volumen der
- 20 Fasern des Trägers, also dem Anteil am Volumen des Trägers, der nicht von Material ausgefüllt wird. Das Volumen des Trägers kann dabei aus den Abmessungen des Trägers berechnet werden. Das Volumen der Fasern ergibt sich aus dem gemessenen Gewicht des betrachteten Vlieses und der Dichte der Fasern, insbesondere der Polymerfasern. Bei einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung ist der Träger ein Vlies mit einer Porenweite von 5 bis 500 µm,

vorzugsweise 10 bis 200 μm .

Der poröse (durchbrochene) Träger weist vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymerfasern auf. Besonders bevorzugt weist der Träger ein Polymergewebe oder -vlies auf
5 bzw. ist ein solches Gewebe oder Vlies. Als Polymerfasern weist der Träger vorzugsweise nicht elektrisch leitfähige Fasern von Polymeren auf, die vorzugsweise ausgewählt sind aus Polyacrylnitril (PAN), Polyamid, (PA), Polyester, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polyolefin (PO), wie z. B. Polypropylen (PP) oder Polyethylen (PE) oder Mischungen solcher Polyolefine. Wenn der durchbrochene Träger Polymerfasern umfasst, können aber auch
10 andere als die oben genannten Polymerfasern eingesetzt werden, sofern sie sowohl die für die Herstellung der Separatoren erforderliche Temperaturstabilität aufweisen als auch unter den Betriebsbedingungen in einer elektrochemischen Zelle, vorzugsweise einer Lithiumbatterie, stabil sind. Bei einer bevorzugten Ausführungsform weist der erfindungsgemäße Separator Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 °C und eine
15 Schmelztemperatur von größer 110 °C aufweisen. Der Träger kann Fasern und/oder Filamente mit einem Durchmesser von 0,1 bis 150 μm , vorzugsweise 1 bis 20 μm , und/oder Fäden mit einem Durchmesser von 3 bis 150 μm , vorzugsweise 10 bis 70 μm , umfassen. Weist der Träger Polymerfasern auf, so weisen diese vorzugsweise einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , besonders bevorzugt von 1 bis 5 μm auf. Besonders bevorzugte flexible Vliese, insbesondere
20 Polymervliese, weisen ein Flächengewicht von kleiner 20 g/m^2 , vorzugsweise von 5 bis 15 g/m^2 auf. Auf diese Weise wird eine besonders geringe Dicke und eine hohe Flexibilität des Trägers gewährleistet.

Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator ein Polymervlies als Träger auf,
25 welches eine Dicke von kleiner 30 μm , vorzugsweise eine Dicke von 10 bis 20 μm aufweist. Besonders wichtig für die Verwendung in einem erfindungsgemäßen Separator ist eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies. Eine möglichst homogene Porenradienverteilung im Vlies führt in Verbindung mit optimal abgestimmten Oxid-Partikeln bestimmter Größe zu einer optimierten Porosität des erfindungsgemäßen Separators.

30

Der anorganische Kleber in dem erfindungsgemäßen Separator ist bevorzugt ausgewählt aus Oxiden der Elemente Al, Si und/oder Zr. Der anorganische Kleber kann dabei Partikel mit einer

mittleren Partikelgröße von kleiner 20 nm aufweisen und über ein partikuläres Sol hergestellt worden sein oder ein anorganisches Netzwerk der Oxide aufweisen, das über ein polymeres Sol hergestellt wurde.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Separator zusätzlich ein anorganisches, Silizium aufweisendes Netzwerk aufweist, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der anorganischen Beschichtung und über einen organischen Rest an den Träger, der Polymerfasern aufweist, gebunden ist. Ein solches Netzwerk wird erhalten, wenn bei der Herstellung des Separators ein Haftvermittler eingesetzt wird und dieser
- 10 Haftvermittler der bei der Herstellung üblichen thermischen Behandlung unterzogen wird.

Bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator auf und in dem Träger eine poröse, elektrisch isolierende, anorganische Beschichtung auf, die Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von bevorzugt 1 bis 4 μm aufweist. Ebenfalls bevorzugt weist

15 der erfindungsgemäße Separator Zeolith-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 5 μm auf. Besonders bevorzugt sind die Partikel mit einem Oxid der Metalle Zr oder Si verklebt. Das durch die Partikel und den anorganischen Kleber gebildete Keramikmaterial des erfindungsgemäßen Separators weist vorzugsweise eine mittlere Porengröße im Bereich von 50 nm bis 5 μm und bevorzugt von 100 bis 1000 nm auf.

20

- Die erfindungsgemäßen Separatoren lassen sich ohne Beschädigung vorzugsweise auf jeden Radius bis herab zu 100 m, vorzugsweise auf einen Radius von 100 m bis herab zu 50 mm und ganz besonders bevorzugt auf einen Radius von 50 mm bis herab zu 2 mm biegen. Die erfindungsgemäßen Separatoren zeichnen sich außerdem dadurch aus, dass sie eine
- 25 Reißfestigkeit von mindestens 1 N/cm, vorzugsweise von mindestens 3 N/cm und ganz besonders bevorzugt von größer 6 N/cm aufweisen können. Die hohe Reißfestigkeit und die gute Biegebarkeit des erfindungsgemäßen Separators hat den Vorteil, dass beim Laden und Entladen einer Batterie auftretende Veränderungen der Geometrien der Elektroden durch den Separator mitgemacht werden können, ohne dass dieser beschädigt wird. Die Biegebarkeit hat
- 30 zudem den Vorteil, dass mit diesem Separator kommerziell standardisierte Wickelzellen produziert werden können. Bei diesen Zellen werden die Elektroden/Separator-Lagen in standardisierter Größe miteinander spiralförmig aufgewickelt und kontaktiert.

Vorzugsweise weist der erfindungsgemäße Separator eine Porosität von 30 bis 80 % auf. Die Porosität bezieht sich dabei auf die erreichbaren, also offenen Poren. Die Porosität kann dabei mittels der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden oder kann aus dem Volumen und der Dichte der verwendeten Einsatzstoffe errechnet werden, wenn davon
5 ausgegangen wird, dass nur offene Poren vorliegen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren weisen vorzugsweise eine Dicke von kleiner 50 μm , bevorzugt kleiner 40 μm , besonders bevorzugt eine Dicke von 5 bis 30 μm und ganz besonders
10 bevorzugt eine Dicke von 15 bis 25 μm auf. Die Dicke des Separators hat einen großen Einfluss auf die Eigenschaften des Separators, da zum einen die Flexibilität zum anderen aber auch der Flächenwiderstand des mit Elektrolyt getränkten Separators von der Dicke des Separators abhängig ist. Durch die geringe Dicke wird ein besonders geringer elektrischer Widerstand des Separators in der Anwendung mit einem Elektrolyten erzielt. Der Separator selbst weist
15 natürlich einen sehr hohen elektrischen Widerstand auf, da er selbst isolierende Eigenschaften aufweisen muss. Zudem erlauben dünnere Separatoren eine erhöhte Packungsdichte in einem Batteriestapel, so dass man im gleichen Volumen eine größere Energiemenge speichern kann.

Der Separator der vorliegenden Erfindung ist aufgrund seiner erfindungsgemäßen Ausgestaltung
20 hervorragend geeignet für elektrochemische Zellen mit hoher Kapazität und hoher Energiedichte. Insbesondere ist der erfindungsgemäße Separator für elektrochemische Zellen geeignet, die auf der Übertragung von Alkali- und/oder Erdalkali-Metall-Ionen beruhen, wie z.B. Lithium-Metall- und Lithium-Ionen-Batterien. Daher ist es vorteilhaft, wenn diese Separatoren auch die für diese Anwendungen spezifischen Schutzmaßnahmen, wie die
25 Unterbrechungseigenschaft und Kurzschlussseigenschaft mit hoher Kurzschlussstemperatur zeigen. Unter Unterbrechungseigenschaft oder Abschaltung ("shut-down") ist eine Maßnahme zu verstehen, bei der dem Separator für bestimmte Betriebstemperaturen auszusuchende und leicht schmelzende Stoffe, wie zum Beispiel thermoplastische Kunststoffe, einverleibt sein können. Bei einem Ansteigen der Betriebstemperatur durch Störungen wie Überladung, äußere
30 oder innere Kurzschlüsse, können solche leicht schmelzenden Stoffe schmelzen und die Poren des Separators verstopfen. Somit wird der Ionenfluss durch den Separator teilweise oder vollständig blockiert und ein weiteres Ansteigen der Temperatur wird verhindert.

Kurzschlusseigenschaft oder Zusammenbruch ("melt-down") bedeutet, dass der Separator bei einer Kurzschluss temperatur vollständig schmilzt. Dann kann es zwischen großen Flächen der Elektroden einer elektrochemischen Zelle zu einem Kontakt und einem Kurzschluss kommen. Für einen sicheren Betrieb einer elektrochemischen Zelle mit hoher Kapazität und Energiedichte ist eine möglichst hohe Kurzschluss temperatur wünschenswert. Der erfindungsgemäße Separator weist dabei einen bedeutenden Vorteil auf. Denn das Keramikmaterial, das bei dem Separator der vorliegenden Erfindung an dem durchbrochenen Träger haftet, besitzt einen Schmelzpunkt, der weit oberhalb des sicherheitsrelevanten Temperaturbereichs für elektrochemische Zellen liegt. Der Separator der vorliegenden Erfindung weist daher eine
10 überragende Sicherheit auf.

Polymerseparatoren bringen beispielsweise die für Lithium-Batterien zur Zeit geforderte Sicherheit, indem sie ab einer bestimmten Temperatur (der Shut-Down-Temperatur, die bei ca. 120 °C liegt) jeglichen Stromtransport durch den Elektrolyten unterbinden. Dies geschieht
15 dadurch, dass bei dieser Temperatur das Porengefüge des Separators zusammenbricht und alle Poren verschlossen werden. Dadurch, dass keine Ionen mehr transportiert werden können, kommt die gefährliche Reaktion, die zur Explosion führen kann, zum Erliegen. Wird die Zelle aufgrund äußerer Umstände aber weiter erwärmt, so wird bei ca. 150 bis 180 °C die melt-Down-Temperatur überschritten. Ab dieser Temperatur kommt es zum Schmelzen des
20 Separators, wobei dieser sich zusammenzieht. An vielen Stellen in der Batteriezelle kommt es nun zu einem direkten Kontakt zwischen den beiden Elektroden und somit zu einem großflächigem inneren Kurzschluss. Dieser führt zur unkontrollierten Reaktion, die häufig mit einer Explosion der Zelle endet, bzw. der entstehende Druck wird durch ein Überdruckventil (eine Berstscheibe) häufig unter Feuererscheinungen abgebaut.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der flexible, durchbrochene Träger des Separators Polymerfasern. Bei diesem hybriden Separator, der anorganische Komponenten und polymeres Trägermaterial aufweist, kommt es zum Shut-Down (Abschaltung) wenn durch die hohe Temperatur das Polymergefüge des Trägermaterials schmilzt und in die Poren des anorganischen Materials eindringt und diese dadurch verschließt. Zum sogenannten Melt-Down (Zusammenbruch) kommt es bei dem erfindungsgemäßen Separator dagegen nicht. Der erfindungsgemäße Separator erfüllt also die Anforderungen nach einer von verschiedenen
30

Batterieherstellern geforderten Sicherheitsabschaltung durch den Shut-Down in den Batteriezellen. Die anorganischen Partikel sorgen dafür, dass es niemals zu einem Melt-Down kommen kann. Somit ist sichergestellt, dass es keine Betriebszustände gibt, in denen ein großflächiger Kurzschluss entstehen kann.

5

Auch bei einem inneren Kurzschluss, der z. B. durch einen Unfall verursacht wurde, ist der erfindungsgemäße Separator sehr sicher. Würde sich z. B. ein Nagel durch eine Batterie bohren, geschieht je nach Separator folgendes: Der Polymerseparator würde an der Durchdringungsstelle (Ein Kurzschlussstrom fließt über den Nagel und heizt diesen auf) 10 schmelzen und sich zusammenziehen. Dadurch wird die Kurzschlussstelle immer größer und die Reaktion gerät außer Kontrolle. Bei der Ausführungsform mit dem erfindungsgemäßen hybriden Separator schmilzt allenfalls das polymere Substratmaterial, nicht aber das anorganische Separatormaterial. Somit läuft die Reaktion im Inneren der Batteriezelle nach einem solchen Unfall sehr viel moderater ab. Diese Batterie ist somit deutlich sicherer als eine mit 15 Polymerseparator. Dies kommt vor allem im mobilen Bereich zum Tragen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn der Separator einen zusätzlichen nicht inhärenten Shut-Down-Mechanismus aufweist. Dieser kann z. B. dadurch realisiert werden, dass auf oder in dem Separator eine sehr dünne Wachs- oder Polymerpartikelschicht sogenannter Abschaltpartikel, 20 die bei einer gewünschten Abschalttemperatur schmelzen, vorhanden ist. Besonders bevorzugte Materialien, aus denen die Abschaltpartikel bestehen können, sind beispielweise natürliche oder künstliche Wachse, niedrigschmelzende Polymere, wie z. B. Polyolefine, wobei das Material der Abschaltpartikel so ausgewählt wird, dass die Partikel bei der gewünschten Abschalttemperatur aufschmelzen und die Poren des Separators verschließen, so dass ein weiterer Ionenfluss 25 verhindert wird.

Vorzugsweise weisen die Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer oder gleich der mittleren Porengröße (d_s) der Poren der porösen anorganischen Schicht des Separator ist. Dies ist insbesondere deshalb vorteilhaft, weil so ein Eindringen und Verschließen der Poren 30 der Separatorschicht, welches eine Reduktion des Porenvolumens und damit der Leitfähigkeit des Separators und auch der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte, verhindert wird. Die Dicke der Abschaltpartikelschicht ist nur in sofern kritisch, wenn eine zu dicke Schicht den

Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltpartikelschicht eine Dicke (z_w) aufweisen, die von ungefähr gleich der mittleren Partikelgröße der Abschaltpartikel (D_w) bis zu $10 D_w$, vorzugsweise von $2 D_w$ bis D_w beträgt. Ein so ausgerüsteter Separator weist ein primäres Sicherheitsmerkmal auf. Im
5 Gegensatz zu den rein organischen Separatormaterialien kann dieser Separator aber nicht vollständig schmelzen und es kann somit nicht zum Melt-Down kommen. Diese Sicherheitsmerkmale sind aufgrund der sehr großen Energiemengen für Hochenergiebatterien sehr wichtig und werden deshalb häufig gefordert.

- 10 In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Separators weist dieser auf der anorganischen Beschichtung, die Oxid-Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von $0,5$ bis $10 \mu\text{m}$ sowie Zeolith-Partikel aufweist, eine poröse Abschaltschicht aus einem Material, das bei einer vorgegebenen Temperatur schmilzt und die Poren der anorganischen Schicht schließt, auf, wobei die Abschaltschicht durch ein poröses
15 Flächengebilde gebildet wird.

Prinzipiell ist es möglich, dass die Abschaltschicht auf beiden Seiten des Separators vorhanden ist. Es hat sich aber als vorteilhaft erwiesen, wenn die Abschaltschicht nur auf einer Seite des erfindungsgemäßen Separators vorhanden ist. Eine einzige Abschaltschicht ist ausreichend, eine
20 sichere Abschaltung im Bedarfsfall zu gewährleisten.

Die erfindungsgemäß auf der anorganischen Schicht vorhandene Abschaltschicht kann beispielweise aus natürlichen oder künstlichen Wachsen, (niedrigschmelzende) Polymeren, wie z. B. speziellen Polyolefinen, wie z. B. Polyethylen oder Polypropylen, oder Polymermischungen
25 oder Mischungen bestehen, wobei das Material der Abschaltschicht so ausgewählt wird, das die Abschaltschicht bei der gewünschten Abschalttemperatur aufschmilzt und die Poren des Separators verschließt, so dass ein weiterer Ionenfluss verhindert wird. Bevorzugte Materialien für die Abschaltschicht sind solche Materialien, die einen Schmelzpunkt von kleiner gleich 180°C , vorzugsweise kleiner 130°C aufweisen. Durch die Verwendung von Materialien, die den
30 Shut-Down bei relativ niedrigen Temperaturen bewirken lässt sich ein Schmelzen oder Entzünden der die Batterien umgebenden Materialien, wie z. B. Gehäuse oder Kabel, weitestgehend vermeiden. Besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Separator eine

Abschaltsschicht aus Polyethylen(-wachs) auf.

Die Dicke der Abschaltsschicht ist prinzipiell beliebig, solange sichergestellt ist, dass eine Reduktion des Ionenflusses und damit der Leitfähigkeit des Separators, welche eine Reduktion
5 der Leistungsfähigkeit der Batterie zur Folge hätte, verhindert wird. Die Dicke der Abschaltsschicht ist nur in sofern kritisch, als das eine zu dicke Schicht den Widerstand in dem Batteriesystem unnötig erhöhen würde. Um eine sichere Abschaltung zu erzielen, sollte die Abschaltsschicht eine Dicke von 1 bis 20 μm , bevorzugt von 5 bis 10 μm aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Material der Abschaltsschicht und zumindest Teile des Materials des
10 Trägers identisch sind. Die Porosität der Abschaltsschicht liegt bei 20 bis 80 % und bevorzugt bei 40 bis 60 %.

Die erfindungsgemäßen Separatoren werden vorzugsweise hergestellt durch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Separators, welches sich dadurch
15 auszeichnet, dass ein Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer keramischen Beschichtung versehen wird, wofür auf und in den Träger eine Suspension aufgebracht wird und diese durch zumindest einmaliges Erwärmen auf und im Träger verfestigt wird, wobei die Suspension ein Sol und zumindest zwei Fraktionen von Partikel aufweist, von denen die erste Fraktion Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm ,
20 ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweist und mit einem Anteil von 75 bis 99 Massenteilen, vorzugsweise von 85 bis 90 Massenteile vorhanden ist und von denen die zweite Fraktion Zeolith-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist und mit einem Anteil von 1 bis 25 Massenteilen, vorzugsweise von 10 bis 15 Massenteile vorhanden ist. Bei der Verfestigung entsteht aus dem Sol der anorganische Kleber,
25 mit dem die Partikel untereinander und mit dem Träger bzw. dem oder den gegebenenfalls vorhandenen Haftvermittlern verklebt werden.

Die Herstellung von Separatoren bzw. Membranen ist prinzipiell aus WO 99/15262 bekannt. Der dort beschriebene Einsatz von elektrisch leitfähigen Einsatzstoffen und flexiblen Trägern,
30 wie z. B. Edelstahl, kann jedoch dazu führen, dass Separatoren erhalten werden, die für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren gar nicht oder nur sehr beschränkt einsetzbar sind. Der Einsatz von Separatoren, die gemäß dem nachfolgend beschriebenen Verfahren

hergestellt wurden, hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren werden durch Aufbringen einer Suspension, die anorganische elektrisch nicht leitende Partikel auf einen porösen, nicht elektrisch leitenden Träger und anschließendes Verfestigen der Suspension zu einer anorganischen Beschichtung auf und in dem porösen Träger erhalten. Die Suspension kann z. B. durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf den Träger gebracht werden.

- 10 Der eingesetzte Träger weist vorzugsweise eine Dicke von kleiner 30 μm , bevorzugt kleiner 20 μm und besonders bevorzugt eine Dicke von 10 bis 20 μm auf. Besonders bevorzugt werden als Träger solche eingesetzt, wie sie bei der Beschreibung des erfindungsgemäßen Separators beschrieben wurden. Der eingesetzte poröse Träger weist also vorzugsweise gewebte oder ungewebte Polymerfasern auf. Besonders bevorzugt wird ein Träger eingesetzt, der ein
- 15 Polymergebilde oder -vlies aufweist bzw. ein solches Gebilde oder Vlies ist. Bevorzugt weist der eingesetzte Träger Polymerfasern auf, die eine Erweichungstemperatur von größer 100 $^{\circ}\text{C}$ und eine Schmelztemperatur von größer 110 $^{\circ}\text{C}$ aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern einen Durchmesser von 0,1 bis 10 μm , vorzugsweise von 1 bis 5 μm aufweisen. Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Träger eingesetzt, der
- 20 Fasern ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid und/oder Polyolefin aufweist.

- Die zur Herstellung der Beschichtung verwendete Suspension weist zumindest Partikel von Al_2O_3 , ZrO_2 und/oder SiO_2 , zumindest eine Fraktion von Zeolith-Partikeln und zumindest ein Sol, der Elemente Al, Zr und/oder Si auf, und wird durch Suspendieren der Partikel in
- 25 zumindest einem dieser Sole hergestellt. Das Suspendieren erfolgt durch intensives Mischen der Komponenten. Die eingesetzten Partikel weisen bevorzugt eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm , vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 4 μm auf. Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der Suspension als Metalloxid-Partikel Aluminiumoxidpartikel eingesetzt, die bevorzugt eine mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10, vorzugsweise von 1 bis 4
- 30 μm aufweisen. Aluminiumoxid-Partikel im Bereich der bevorzugten Partikelgrößen werden beispielweise von der Firma Martinswerke unter den Bezeichnungen MZS 3 und MZS1 und von der Firma AlCoA unter der Bezeichnung CT3000 SG, CL3000 SG, CT1200 SG, CT800SG

und HVA SG angeboten.

Es hat sich herausgestellt, dass der Einsatz von handelsüblichen Oxidpartikeln unter Umständen zu unbefriedigenden Ergebnissen führt, da häufig eine sehr breite Korngrößenverteilung vorliegt. Es werden deshalb bevorzugt Metalloxidpartikel eingesetzt, die durch ein herkömmliches Verfahren, wie z. B. Windsichten und Hydroklassieren klassiert wurden. Bevorzugt werden als Oxidpartikel solche Fraktionen eingesetzt, bei denen der Grobkornanteil, welcher bis zu 10 % der Gesamtmenge ausmacht, durch Nasssiebung abgetrennt wurde. Dieser störende Grobkornanteil, der auch durch die bei der Herstellung der Suspension typische Verfahren wie etwa Mahlen (Kugelmühle, Attritormühle, Mörsermühle), Dispergieren (Ultra-Turrax, Ultraschall), Zerreiben oder Zerhacken nicht oder nur sehr schwer zerkleinert werden kann, kann z. B. bestehen aus Aggregaten, harten Agglomeraten, Mahlkugelabrieb. Durch die vorgenannten Maßnahmen wird erreicht, dass die anorganische poröse Schicht eine sehr gleichmäßige Porengrößenverteilung aufweist. Dies wird insbesondere dadurch erreicht, dass Oxid-Partikel eingesetzt werden, die eine maximale Partikelgröße von vorzugsweise 1/3 bis 1/5 und besonders bevorzugt kleiner oder gleich 1/10 der Dicke des eingesetzten Vlieses aufweisen.

Die folgende Tabelle 2 gibt eine Übersicht, wie sich die Wahl der verschiedenen Aluminiumoxide auf die Porosität und die resultierende Porengröße der jeweiligen porösen anorganischen Beschichtung auswirkt. Zur Ermittlung dieser Daten wurden die entsprechenden Schlicker (Suspensionen oder Dispersionen) hergestellt und als reine Formkörper bei 200 °C getrocknet und verfestigt.

Tabelle 2: Typische Daten von Keramiken in Abhängigkeit vom eingesetzten Pulvertyp

Al ₂ O ₃ -Typ	Porosität in %	Mittl. Porengröße in nm
AlCoA CL3000SG	51	755
AlCoA CT800SG	53,1	820
AlCoA HVA SG	53,3	865
AlCoA CL4400FG	44,8	1015
Martinsw. DN 206	42,9	1025
Martinsw. MDS 6	40,8	605

Martinsw. MZS 1 + Martinsw. MZS 3 = 1:1	47	445
Martinsw. MZS 3	48	690

Unter der mittleren Porengröße und der Porosität ist die mittlere Porengröße und die Porosität zu verstehen, die nach der bekannten Methode der Quecksilber-Porosimetrie bestimmt werden kann, z.B. unter Verwendung eines Porosimeter 4000 von Carlo Erba Instruments. Der
 5 Quecksilber-Porosimetrie liegt die Washburn-Gleichung zu Grunde (E. W. Washburn, "Note on a Method of Determining the Distribution of Pore Sizes in a Porous Material", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7, 115-16 (1921)).

Als Zeolith-Partikel können prinzipiell Partikel aller bekannten Zeolithe eingesetzt werden.
 10 Vorzugsweise werden die weniger hydrophoben Typen von Zeolithen eingesetzt. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Separators werden als Zeolith-Partikel solche Partikel bevorzugt eingesetzt, die ausgewählt aus den Zeolithen Zeolith-A, Zeolith-Y, Zeolith-USY sind. In der weiter oben angegebenen Tabelle 1 werden einige Stoffdaten dieser bevorzugten Zeolith-Typen angegeben. Es können aber auch andere aus dem Stand der Technik bekannte Zeolithe
 15 eingesetzt werden. Die Zeolithe sind z. B. von Zeolyst unter dem in Tabelle 1 genannten Namen zu beziehen.

Die Zeolithe können entweder in ihrer typischen Lieferform, z.B. als Na⁺ oder H⁺-Form eingesetzt werden, oder aber sie werden in ihre Li⁺-Form überführt. Hierzu werden die Zeolithe
 20 zunächst durch mehrmaliges Austauschen der Alkali- oder Erdalkali-Ionen in einer Li-Salz-Lösung in die Li-Form überführt. Dies kann bei Raumtemperatur oder in der Siedehitze erfolgen. Das Überführen der Zeolithe in die entsprechenden Formen kann aber auch noch nach der Fertigstellung des Separators erfolgen. Die Zeolithe kommen entweder in der entsprechenden Partikelgröße vom Hersteller oder müssen noch auf die gewünschte Größe, d.h.
 25 auf eine mittlere Partikelgröße von 0,5 bis 10 µm herunter gemahlen werden. Dies kann mit bekannten Techniken (Kugelmühle, Attritormühle) erfolgen.

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponenten (Partikel) das 1- bis 250-fache, besonders bevorzugt das 1- bis 50-fache des eingesetzten Sols.

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer (Vorläufer-)Verbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si erhalten. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein Nitrat, ein Chlorid, ein Carbonat oder eine Alkoholatverbindung der Elemente Zr, Al und/oder Si hydrolisiert. Die Hydrolyse erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Wasser, Wasserdampf, Eis, Alkohol oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen. Vorzugsweise werden die Sole durch Hydrolisieren einer Verbindung der Elemente Al, Zr oder Si mit Wasser oder einer mit Wasser verdünnten Säure erhalten, wobei die Verbindungen bevorzugt gelöst in einem nichtwässrigen, gegebenenfalls auch wasserfreien Lösemittel vorliegen und mit dem 0,1- bis 100-fachen Molverhältnis an Wasser hydrolysiert werden.

In einer Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für den erfindungsgemäßen Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen partikuläre Sole hergestellt. Diese partikulären Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen partikulär vorliegen. Die partikulären Sole können wie oben oder wie in WO 99/15262 beschrieben hergestellt werden. Diese Sole weisen üblicherweise einen sehr hohen Wassergehalt auf, der bevorzugt größer als 50 Gew.-% ist. Es kann vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 5 bis 50%igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure, Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden. Die so hergestellten partikulären Sole können anschließend zur Herstellung von Suspensionen eingesetzt werden, wobei die Herstellung von Suspensionen zum Aufbringen auf mit polymeren Sol vorbehandelten Polymerfaservliesen bevorzugt ist.

In einer weiteren Ausführungsvariante des Herstellverfahrens für einen erfindungsgemäß einsetzbaren Separator werden durch Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen polymere Sole hergestellt. Diese polymeren Sole zeichnen sich dadurch aus, dass die in dem Sol durch Hydrolyse entstandenen Verbindungen polymer (also kettenförmig über einen größeren

Raum vernetzt) vorliegen. Die polymeren Sole weisen üblicherweise weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise sehr viel weniger als 20 Gew.-% an Wasser und/oder wässriger Säure auf. Um auf den bevorzugten Anteil von Wasser und/oder wässriger Säure zu kommen wird die Hydrolyse vorzugsweise so durchgeführt, dass die zu hydrolisierende Verbindung mit dem 0,5 bis 10fachen Molverhältnis und bevorzugt mit dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, hydrolisiert wird. Eine bis zu 10-fache Menge an Wasser kann bei sehr langsam hydrolisierenden Verbindungen wie z. B. beim Tetraethoxysilan eingesetzt werden. Sehr schnell hydrolisierende Verbindungen wie das Zirkontetraethylat können unter diesen Bedingungen durchaus schon partikuläre Sole bilden, weshalb zur Hydrolyse solcher Verbindungen bevorzugt die 0,5fache Menge an Wasser eingesetzt wird. Eine Hydrolyse mit weniger als der bevorzugten Menge an Wasser, Wasserdampf, oder Eis führt ebenfalls zu guten Ergebnissen. Wobei ein Unterschreiten der bevorzugten Menge von einem halben Molverhältnis um mehr als 50 % möglich aber nicht sehr sinnvoll ist, da beim Unterschreiten dieses Wertes die Hydrolyse nicht mehr vollständig ist und Beschichtungen auf Basis solcher Sole nicht sehr stabil sind.

Zur Herstellung dieser Sole mit dem gewünschten sehr geringen Anteil an Wasser und/oder Säure im Sol kann es vorteilhaft sein, wenn die zu hydrolisierende Verbindung in einem organischen Lösemittel, insbesondere Ethanol, Isopropanol, Butanol, Amylalkohol, Hexan, Cyclohexan, Ethylacetat und oder Mischungen dieser Verbindungen, gelöst wird bevor die eigentliche Hydrolyse vorgenommen wird. Ein so hergestelltes Sol kann zur Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension oder als Haftvermittler in einem Vorbehandlungsschritt eingesetzt werden. Besonders bevorzugt wird eine Suspension zur Herstellung des erfindungsgemäßen Separators eingesetzt, der ein polymeres Sol einer Verbindung des Siliziums aufweist.

Sowohl die partikulären Sole als auch die polymeren Sole können als Sol in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der Suspension eingesetzt werden. Neben den Solen, die wie gerade beschrieben erhältlich sind, können prinzipiell auch handelsübliche Sole, wie z. B. Zirkonnitratsol oder Silicasol eingesetzt werden. Das Verfahren der Herstellung von bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren durch Aufbringen und Verfestigen einer Suspension auf einen Träger an und für sich ist aus DE 101 42 622 und in

ähnlicher Form aus WO 99/15262 bekannt, jedoch lassen sich nicht alle Parameter bzw. Einsatzstoffe, auf die Herstellung des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Separators übertragen. Der Prozess, der in WO 99/15262 beschrieben wird, ist in dieser Form insbesondere nicht ohne Abstriche auf polymere Vliesmaterialien übertragbar, da die dort beschriebenen sehr
5 wasserhaltigen Solsysteme, häufig keine durchgängige Benetzung der üblicherweise hydrophoben Polymervliese in der Tiefe ermöglichen, da die sehr wasserhaltigen Solsysteme die meisten Polymervliese nicht oder nur schlecht benetzen. Es wurde festgestellt, dass selbst kleinste unbenetzte Stellen im Vliesmaterial dazu führen können, dass Membranen bzw. Separatoren erhalten werden, die Fehler (wie z. B. Löcher oder Risse) aufweisen und damit
10 unbrauchbar sind.

Es wurde gefunden, dass ein Solsystem bzw. eine Suspension, welches bzw. welche im Benetzungsverhalten den Polymeren angepasst wurde, die Trägermaterialien, insbesondere die Vliesmaterialien vollständig durchtränkt und somit fehlerfreie Beschichtungen erhältlich sind.
15 Bevorzugt erfolgt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren deshalb eine Anpassung des Benetzungsverhaltens des Sols bzw. der Suspension. Diese Anpassung erfolgt vorzugsweise durch die Herstellung von polymeren Solen bzw. Suspensionen aus polymeren Solen wobei diese Sole einen oder mehrere Alkohole, wie z. B. Methanol, Ethanol oder Propanol oder Mischungen daraus, umfassen. Es sind aber auch andere Lösemittelgemische denkbar, die dem
20 Sol bzw. der Suspension zugegeben werden können, um diese im Vernetzungsverhalten an das verwendete Vlies anzupassen.

Es wurde festgestellt, dass die grundlegende Änderung des Solsystems und der daraus resultierenden Suspension zu einer deutlichen Verbesserung der Haftungseigenschaften der
25 keramischen Komponenten auf dem und in einem polymeren Vliesmaterial führt. Solche guten Haftfestigkeiten sind mit partikulären Solsystemen normalerweise nicht erhältlich. Vorzugsweise werden deshalb Vliese, die Polymerfasern aufweisen, mittels Suspensionen beschichtet, die auf polymeren Solen basieren oder in einem vorgeschalteten Schritt durch Behandlung mit einem polymeren Sol mit einem Haftvermittler ausgerüstet wurden.

30

Zur Verbesserung der Haftung der anorganischen Komponenten an Polymerfasern bzw. -vliesen als Substrat, aber auch zur Verbesserung der Haftung einer gegebenenfalls später

aufzubringenden Abschaltsschicht, kann es vorteilhaft sein, den eingesetzten Suspensionen Haftvermittler, wie z. B. organofunktionelle Silane, wie z. B. die Degussa-Silane GLYMO, MEMO, AMEO, VTEO oder Silfin, beizufügen. Das Beifügen von Haftvermittlern ist dabei bei Suspensionen auf Basis polymerer Sole bevorzugt. Als Haftvermittler sind insbesondere

5 Verbindungen, ausgewählt aus den Octylsilanen, den Vinylsilanen, den aminfunktionalisierten Silanen und/oder den Glycidyl-funktionalisierten Silanen, wie z. B. die Dynasilane der Fa. Degussa einsetzbar. Besonders bevorzugte Haftvermittler für Polyethylen (PE) und Polypropylen (PP) sind Vinyl-, Methyl- und Octylsilane, wobei eine ausschließliche Verwendung von Methylsilanen nicht optimal ist, für Polyamide und Polyamine sind es Aminfunktionelle

10 Silane, für Polyacrylate, Polyacrylnitril und Polyester sind es Glycidyl-funktionalisierte Silane. Auch andere Haftvermittler sind einsetzbar, die aber auf die jeweiligen Polymere abgestimmt sein müssen. Die Haftvermittler müssen dabei so ausgewählt werden, dass die Verfestigungstemperatur unterhalb des Schmelz- oder Erweichungspunktes des als Substrat eingesetzten Polymeren und unterhalb dessen Zersetzungstemperatur liegt. Als Haftvermittler

15 sind insbesondere die in Tabelle 1 aufgeführten Silane einsetzbar. Bevorzugt weisen erfindungsgemäße Suspensionen sehr viel weniger als 25 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% Verbindungen auf, die als Haftvermittler fungieren können. Ein optimaler Anteil an Haftvermittler ergibt sich aus der Beschichtung der Fasern und/oder Partikel mit einer monomolekularen Lage des Haftvermittlers. Die hierzu benötigte Menge an Haftvermittler in

20 Gramm kann durch Multiplizieren der Menge der eingesetzten Oxide, beziehungsweise der Fasern (in g) mit der spezifischen Oberfläche der Materialien (in m^2g^{-1}) und anschließendes Dividieren durch den spezifischen Platzbedarf der Haftvermittler (in m^2g^{-1}) erhalten werden, wobei der spezifische Platzbedarf häufig in der Größenordnung von 300 bis 400 m^2g^{-1} liegt.

25 Die nachfolgende Tabelle 3 enthält eine beispielhafte Auswahl von bevorzugt einsetzbaren Haftvermittler auf Basis von organofunktionellen Si-Verbindungen für typische als Vliesmaterial verwendete Polymere.

Tabelle 3

Polymer	Organofunktionstyp	Haftvermittler
PAN	Glycidyl Methacryl	GLYMO MEMO
PA	Amino	AMEO, DAMO
PET	Methacryl Vinyl	MEMO VTMO, VTEO, VTMOEO
PE, PP	Amino Vinyl Methacryl	AMEO, AMMO VTMO, VTEO, Silfin MEMO

Mit:

AMEO = 3-Aminopropyltriethoxysilan

DAMO = 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan

5 GLYMO = 3-Glycidyoxytrimethoxysilan

MEMO = 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan

Silfin = Vinylsilan + Initiator + Katalysator

VTEO = Vinyltriethoxysilan

VTMO = Vinyltrimethoxysilan

10 VTMOEO = Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan

Die durch das Aufbringen (die Beschichtung) auf und im Träger vorhandene Suspension kann z. B. durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C verfestigt werden. Da bei der Verwendung polymerer Substratmaterialien die maximale Temperatur durch das Trägermaterial vorgegeben wird, ist diese entsprechend so anzupassen, dass das Trägermaterial nicht schmilzt oder erweicht. So wird je nach Ausführungsvariante des Verfahrens die auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 100 bis 350 °C und ganz besonders bevorzugt durch Erwärmen auf 200 bis 280 °C verfestigt. Es kann vorteilhaft sein, wenn das Erwärmen für 1 Sekunde bis 60 Minuten bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C erfolgt. Besonders bevorzugt erfolgt das Erwärmen der Suspension zum Verfestigen auf eine Temperatur von 110 bis 300 °C, ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 150 bis 280 °C und vorzugsweise für 0,5 bis 10 min. Das Erwärmen der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyester erfolgt vorzugsweise für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C. Das Erwärmen

der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyamid erfolgt vorzugsweise für 0,5 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 170 bis 200 °C erfolgt. Das Erwärmen des Verbundes kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung oder durch andere Erwärmungsmethoden nach dem Stand der Technik erfolgen.

5

Das Verfahren zur Herstellung von im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Separatoren kann z. B. so durchgeführt werden, dass der Träger von einer Rolle abgerollt wird, mit einer Geschwindigkeit von 1 m/h bis 2 m/s, vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 0,5 m/min. bis 20 m/min und ganz besonders bevorzugt mit einer Geschwindigkeit von 1 m/min bis 5 m/min durch zumindest eine Apparatur, welche die Suspension auf und in den Träger bringt, wie z. B. eine Walze, und zumindest eine weitere Apparatur, welche das Verfestigen der Suspension auf und in dem Träger durch Erwärmen ermöglicht, wie z. B. ein elektrisch beheizter Ofen durchläuft und der so hergestellte Separator auf einer zweiten Rolle aufgerollt wird. Auf diese Weise ist es möglich, den Separator im Durchlaufverfahren herzustellen. Auch die Vorbehandlungsschritte können im Durchlaufverfahren unter Beibehaltung der genannten Parameter durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu Verfahren, bei denen keine Zeolith-Partikel eingesetzt werden, ist es beim vorliegenden Verfahren notwendig, eine ausreichend lange Trocknung vorzusehen, so dass der im Separator vorhandene Zeolith nach der Herstellung des Separators wasserfrei ist. Dies wird erzielt durch längere Verweilzeiten im Ofen bei der angegebenen Temperatur (d.h. z.B. durch die Verwendung eines entsprechend langen Ofens) oder aber durch Nachtempern bei einer Temperatur von 40 bis 100°C bei einer relativen Feuchte (r.F.) von 0,1 bis 5 %r.F. Vorzugsweise wird der Separator nach der Herstellung wasserfrei (< 1 %r.F.) gelagert, da er aufgrund des Anteils an Zeolith, insbesondere bei Verwendung der hydrophileren Zeolithe, recht leicht Wasser aus der Atmosphäre aufnimmt. Eine Wasseraufnahme würde die Verwendungsmöglichkeit in Lithium-Ionen-Batterien ausschließen.

Die erfindungsgemäßen Separatoren können außerdem mit einer Abschaltschicht ausgerüstet werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Separatoren weisen, wenn sie nicht unter Verwendung eines Haftvermittlers hergestellt wurden, häufig anorganische Beschichtungen auf, die einen sehr hydrophilen Charakter haben. Um eine gute Haftung des porösen Flächengebildes

der Abschaltschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Schichten zu erreichen, sind mehrere Varianten möglich.

In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltschicht zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren dienen können, wird beispielsweise in WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Schicht durch Behandlung mit Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilanen, wie sie z. B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z. B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363*), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für poröse stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, welche z. B. nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, angewendet werden. Zu diesem Zweck wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff (Membran oder Separator) mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser, welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder Salzsäure, auf einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. Alkohol im Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser im Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z. B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyl-, Octyl- oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 50 bis 350 °C und bevorzugt bei 150 bis 200°C beschleunigt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens kann die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltschicht auch mit anderen Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der in Tabelle 1 genannten Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d. h. dass die poröse anorganische Schicht mit
5 einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird. Insbesondere kann die Behandlung in der Weise erfolgen, dass bei der Herstellung des Separators wie oben beschrieben Haftvermittler eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Haftvermittler ausgewählt aus der Reihe der hydrolisierten oder nicht hydrolisierten funktionalisierten Alkyltrialkoxysilane. Ganz besonders werden MEMO, AMEO und/oder
10 GLYMO als Haftvermittler eingesetzt.

Eine solche Temperaturbehandlung kann aber auch erforderlich sein, um die Silane als Haftvermittler zu aktivieren, damit diese die Abschaltschicht mit dem keramischen Separator verkleben.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform wird MEMO als Haftvermittler zwischen Abschaltschicht und keramischem Separator verwendet. Die Aktivierung erfolgt bei der Verwendung von MEMO durch UV-Licht bei einer bevorzugten Wellenlänge von 200 – 300 nm.

20

Die Abschaltschicht kann z.B. ein poröses Flächengebilde oder eine Schicht aus Partikeln sein, wobei das Flächengebilde oder die Partikel aus einem Material bestehen, welches bei einer bestimmten Temperatur schmilzt. Die Abschaltschicht auf Basis eines porösen Flächengebildes wird auf der porösen anorganischen Schicht des Separators vorzugsweise dadurch erzeugt, dass
25 als poröses Flächengebilde ein Gewebe, Gewirke, Filz, Vlies oder eine poröse Folie auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht wird. Das Aufbringen der Abschaltschicht kann durch Auflegen oder Aufkaschieren des porösen Flächengebildes auf die poröse anorganische Schicht erfolgen. Das Kaschieren kann bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur, die unterhalb der Schmelztemperatur des Materials des Flächengebildes liegt, durchgeführt werden. Beim
30 Kaschieren können die oben genannten Haftvermittler als Kaschiermittel eingesetzt werden. Die Haftvermittler können aus der bekannten Reihe der Alkyltrialkoxysilane ausgewählt sein. Diese Haftvermittler liegen vorzugsweise in Form von Lösungen oder Solen vor und werden entweder

zuerst auf Polymer oder Separator aufgebracht und dort verfestigt oder aber die Silane werden direkt vor bzw. bei dem Kaschieren eingebracht und so Polymer und Keramik verklebt. Geeignete Silane sind z. B. von der Degussa als reine Produkte oder als wässrige Lösungen des hydrolisierten Silans unter z. B. der Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich.

5

Beim Aufkaschieren (mit oder ohne Verwendung eines Kaschiermittels) aber auch beim Auflegen des porösen Flächengebildes kann die Abschaltschicht nach dem Aufbringen auf die poröse anorganische Schicht durch einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glasktemperatur, so dass ein Anschmelzen des Materials ohne Änderung der eigentlichen Form
10 des porösen Flächengebildes erreicht wird, auf der porösen anorganischen Schicht fixiert werden.

Eine weitere Möglichkeit der Fixierung der Abschaltschicht auf der porösen anorganischen Schicht des Separators kann z.B. dadurch erfolgen, dass die Abschaltschicht auf die poröse
15 anorganische Schicht aufgebracht (aufgelegt) wird und durch Einwickeln bei der Fertigung der Batterie fixiert wird.

Als Material für die Abschaltschicht können alle Materialien eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material für die Abschaltschicht wird dabei
20 entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft als Material solche porösen Flächengebilde als Abschaltschicht einzusetzen, die ausgewählt sind aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen. Vorzugsweise weisen diese eine Schmelztemperatur von kleiner gleich 180 °C, bevorzugt kleiner 150 °C und ganz
25 besonders bevorzugt kleiner 130 °C auf. Besonders bevorzugt werden als Abschaltschichten solche aus Polypropylen- oder Polyethylen(-wachs) eingesetzt. Mögliche Lieferanten für solche polymeren Flächengebilde sind typische Vlieslieferanten wie Freudenberg oder Hersteller organischer Separatoren wie Celgard, DSM, Asahi oder Ube. Es kann wie oben angegeben vorteilhaft sein, wenn das Material, aus welchem das poröse Flächengebilde besteht, mit
30 -zumindest einem Teil des Materials des Trägers identisch ist.

Das Aufbringen des porösen Flächengebildes und gegebenenfalls von Haftvermittlern sowie ein

eventuelles Erwärmen kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich durchgeführt werden. Wird ein flexibler Separator als Ausgangsmaterial eingesetzt, so kann dieser wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls Erwärmungsapparatur geführt und anschließend wieder aufgerollt werden.

5

In einer anderen bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der erfindungsgemäße Separator dadurch mit einer Abschaltfunktion ausgerüstet, dass Partikel als Abschaltpartikel aufgebracht und fixiert werden, die eine definierte, gewünschte Schmelztemperatur aufweisen. Wurden die erfindungsgemäßen Separatoren ohne Verwendung
10 eines Haftvermittlers hergestellt, so weist dieser eine keramische Beschichtung auf, die häufig einen sehr hydrophilen Charakter hat. Um eine gute Haftung und gleichmäßige Verteilung der Abschaltpartikel in der Abschaltschicht auch auf hydrophilen porösen anorganischen Schichten zu erreichen, sind mehrere Varianten möglich.

15 In einer Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel zu hydrophobieren. Die Herstellung hydrophober Membrane, die als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Separatoren dienen können, wird beispielsweise in WO 99/62624 beschrieben. Vorzugsweise wird die poröse anorganische Schicht durch Behandlung
20 mit Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilanen, wie sie z.B. unter dem Namen Markennamen Dynasilan von der Degussa vertrieben werden, hydrophobiert. Es können dabei z.B. die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (*D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363*), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für poröse stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, welche z.B.
25 nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren hergestellt wurden, angewendet werden. Zu diesem Zweck wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff (Membran oder Separator) mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösemittel Wasser, welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder Salzsäure, auf einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt
30 wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. an Alkohol am Lösemittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser am Lösemittel von 0 bis 60 Vol.-% und

der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das Lösemittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z.B. die oben aufgeführten Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Verbindungen, wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyltriethoxysilan oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf die poröse anorganische Schicht aufgebracht und getrocknet. Das Trocknen kann durch eine Behandlung bei Temperaturen von 25 bis 100 °C beschleunigt werden.

In einer weiteren Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahren kann die poröse anorganische Schicht vor dem Aufbringen der Abschaltpartikel auch mit anderen Haftvermittlern behandelt werden. Die Behandlung mit einem der in Tabelle 1 genannten Haftvermittler kann dann ebenfalls wie oben beschrieben erfolgen, d.h. dass die poröse anorganische Schicht mit einem polymeren Sol, welches ein Silan als Haftvermittler aufweist, behandelt wird. Insbesondere kann die Behandlung in der Weise erfolgen, dass bei der Herstellung des Separators wie oben beschrieben Haftvermittler eingesetzt werden.

20

Die Schicht aus Abschaltpartikeln wird vorzugsweise durch Aufbringen einer Suspension von Abschaltpartikeln in einem Suspensionsmittel, ausgewählt aus einem Sol, Wasser oder Lösemittel, wie z.B. Alkohol, Kohlenwasserstoffe, Ether oder Ketone oder einem Lösemittelgemisch, hergestellt. Die Partikelgröße der in der Suspension vorliegenden Abschaltpartikel ist prinzipiell beliebig. Es ist jedoch vorteilhaft, wenn in der Suspension Abschaltpartikel mit einer mittleren Partikelgröße (D_w) größer der mittleren Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht (d_s) vorliegen, da so sichergestellt wird, dass die Poren der anorganischen Schicht bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Separators nicht durch Abschaltpartikel verstopft werden. Bevorzugt weisen die eingesetzten Abschaltpartikel eine mittlere Partikelgröße (D_w) auf, die größer als der mittlere Porendurchmesser (d_s) und kleiner 5 d_s , besonders bevorzugt kleiner 2 d_s beträgt.

30

Bevorzugt wird als Lösemittel für die Dispersion Wasser verwendet. Diese wässrige

Dispersionen werden auf einen Polymer- bzw. Wachsgehalt von 1 bis 60, bevorzugt von 5 bis 50 und ganz besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% eingestellt. Bei der Verwendung von Wasser als Lösemittel lassen sich sehr einfach bevorzugte mittlere Partikelgrößen von 1 bis 10 μm in der Dispersion erhalten, wie sie für die erfindungsgemäßen Separatoren sehr gut geeignet sind.

Wird ein nicht-wässriges Lösemittel zur Herstellung der Wachs- oder Polymerdispersion verwendet, so lassen sich bevorzugt mittlere Partikelgrößen in der Dispersion von kleiner 1 μm erhalten. Auch Mischungen von nicht-wässrigen Lösemitteln mit Wasser können eingesetzt werden.

Sollte es gewünscht sein Abschaltpartikel einzusetzen, die eine Partikelgröße kleiner der Porengröße der Poren der porösen anorganischen Schicht aufweisen, so muss vermieden werden, dass die Partikel in die Poren der porösen anorganischen Schicht eindringen. Gründe für den Einsatz solcher Partikel können z.B. in großen Preisunterschieden aber auch in der Verfügbarkeit solcher Partikel liegen. Eine Möglichkeit das Eindringen der Abschaltpartikel in die Poren der porösen anorganischen Schicht zu verhindern besteht darin, die Viskosität der Suspension so einzustellen, dass in Abwesenheit von äußeren Scherkräften kein Eindringen der Suspension in die Poren der anorganischen Schicht erfolgt. Eine solch hohe Viskosität der Suspension kann z.B. dadurch erreicht werden, dass der Suspension Hilfsstoffe, die das Fließverhalten beeinflussen, wie z.B. Kieselsäuren (Aerosil, Degussa) hinzugefügt werden. Beim Einsatz von Hilfsstoffen wie z.B. Aerosil 200 ist häufig ein Anteil von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 50 Gew.-% Kieselsäure, bezogen auf die Suspension, schon ausreichend um eine genügend hohe Viskosität der Suspension zu erzielen. Der Anteil an Hilfsstoffen kann jeweils durch einfache Vorversuche ermittelt werden.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzte Abschaltpartikel aufweisende Suspension Haftvermittler aufweist. Eine solche Haftvermittler aufweisende Suspension kann direkt auf einen Separator aufgebracht werden, auch wenn dieser nicht vor dem Aufbringen hydrophobiert wurde. Natürlich kann eine Haftvermittler aufweisende Suspension auch auf einen hydrophobierten Separator oder auf einen Separator, bei dessen Herstellung ein Haftvermittler eingesetzt wurde, aufgebracht werden. Als Haftvermittler in der Abschaltpartikel aufweisenden

Suspension werden vorzugsweise Silane eingesetzt, die Amino-, Vinyl- oder Methacrylseitengruppen aufweisen. Solche Silane sind z.B. von der Degussa als reine Produkte oder als wässrige Lösungen des hydrolysierten Silans unter z.B. der Bezeichnung Dynasilan 2926, 2907 oder 2781 erhältlich. Ein Anteil von maximal 10 Gew.-% an Haftvermittler hat sich
5 als ausreichend für die Sicherstellung einer genügend großen Haftung der Abschaltpartikel an der porösen anorganischen Schicht herausgestellt. Vorzugsweise weisen Haftvermittler aufweisende Suspensionen von Abschaltpartikeln von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 7,5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 2,5 bis 5 Gew.-% an Haftvermittler bezogen auf die Suspension auf.

10

Als Abschaltpartikel können alle Partikel eingesetzt werden, die einen definierten Schmelzpunkt aufweisen. Das Material der Partikel wird dabei entsprechend der gewünschten Abschalttemperatur ausgewählt. Da bei den meisten Batterien relativ niedrige Abschalttemperaturen gewünscht werden, ist es vorteilhaft solche Abschaltpartikel einzusetzen,
15 die ausgewählt sind aus Partikeln aus Polymeren, Polymermischungen, natürlichen und/oder künstlichen Wachsen. Besonders bevorzugt werden als Abschaltpartikel Partikel aus Polypropylen- oder Polyethylenwachs eingesetzt.

15

Das Aufbringen der die Abschaltpartikel aufweisenden Suspension kann durch Aufdrucken,
20 Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf die poröse anorganische Schicht erfolgen. Die Abschaltschicht wird vorzugsweise dadurch erhalten, dass die aufgebrachte Suspension bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 100 °C, vorzugsweise von 40 bis 60 °C getrocknet wird. Die Trocknung muss so durchgeführt werden, dass die Abschaltpartikel nicht schmelzen.

25

Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel nach dem Aufbringen auf die poröse keramische Beschichtung durch zumindest einmaliges Erwärmen auf eine Temperatur oberhalb der Glastemperatur, so dass ein Anschmelzen der Partikel ohne Änderung der eigentlichen Form erreicht wird, fixiert werden. Auf diese Weise kann erreicht werden, dass die Abschaltpartikel
30 besonders gut an der porösen, anorganischen Schicht haften.

30

Das Aufbringen der Suspension mit anschließendem Trocknen sowie ein eventuelles Erwärmen

über die Glasübergangstemperatur kann kontinuierlich oder quasi kontinuierlich äquivalent zur Herstellung des Separators selbst erfolgen, in dem der Separator wiederum von einer Rolle abgewickelt, durch eine Beschichtungs-, Trocknungs- und gegebenenfalls Erwärmungsapparatur geführt und anschließend wieder aufgerollt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Separatoren bzw. die erfindungsgemäß hergestellten Separatoren können als Separator in Batterien, insbesondere als Separator in Lithiumbatterien, vorzugsweise Lithium-Hochleistungs- und Hochenergiebatterien eingesetzt werden. Solche Lithium-Batterien können als Elektrolyten Lithiumsalze mit großen Anionen in Carbonaten als Lösemittel

10 aufweisen. Geeignete Lithiumsalze sind z. B. LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 oder LiPF_6 , wobei LiPF_6 besonders bevorzugt ist. Als Lösemittel geeignete organische Carbonate sind z. B. Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat oder Diethylcarbonat oder Mischungen davon.

15 Gegenstand der Erfindung sind außerdem Batterien, insbesondere Lithium-Batterien die einen erfindungsgemäßen oder erfindungsgemäß hergestellten Separator aufweisen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

20

Beispiele

Vergleichsbeispiel: Separator nach dem Stand der Technik

Zu 130 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO_3 -Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO

25 (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 125 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Martinswerke) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

30

Ein 20 cm breites PET-Vlies (Freudenberg Vliesstoffe KG) mit einer Dicke von ca. 20 μm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m^2 wurde dann in einem kontinuierlichen

Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 200 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

Beispiel 1

- 5 Zu 195 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 113 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Martinswerke) sowie 25 g Zeolith CBV600 (Zeolyst) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens
10 weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

- Ein 20 cm breites PET-Vlies (Freudenberg Vliesstoffe KG) mit einer Dicke von ca. 20 µm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m² wurde dann in einem kontinuierlichen
15 Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 220 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

Beispiel 2

- Zu 195 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen
20 HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 106 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Martinswerke) sowie 38 g Zeolith CBV600 (Zeolyst) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens
weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden
25 musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

- Ein 20-cm-breites PET-Vlies (Freudenberg Vliesstoffe KG) mit einer Dicke von ca. 20 µm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m² wurde dann in einem kontinuierlichen
Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 220 °C) mit obigem Schlicker
30 -beschichtet. Man erhält am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

Beispiel 3

Zu 163 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 113 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Martinswerke) sowie 25 g Zeolith CBV712 (Zeolyst) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

- 10 Ein 20 cm breites PET-Vlies (Freudenberg Vliesstoffe KG) mit einer Dicke von ca. 20 µm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m² wurde dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 220 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

15

Beispiel 4

Zu 195 g Wasser und 15 g Ethanol wurden zunächst 30 g einer 5 Gew.-%igen, wässrigen HNO₃-Lösung, 10 g Tetraethoxysilan, 2,5 g Methyltriethoxysilan und 7,5 g Dynasilan GLYMO (Degussa AG) gegeben. In diesem Sol, das zunächst für einige Stunden gerührt wurde, wurden dann jeweils 113 g der Aluminiumoxide Martoxid MZS-1 und Martoxid MZS-3 (Martinswerke) sowie 25 g Zeolith CBV3024 (Zeolyst) suspendiert. Dieser Schlicker wurde für mindestens weitere 24 h mit einem Magnetrührer homogenisiert, wobei das Rührgefäß abgedeckt werden musste, damit es nicht zu einem Lösemittelverlust kam.

25

Ein 20 cm breites PET-Vlies (Freudenberg Vliesstoffe KG) mit einer Dicke von ca. 20 µm und einem Flächengewicht von etwa 15 g/m² wurde dann in einem kontinuierlichen Aufwalzverfahren (Bandgeschwindigkeit ca. 30 m/h, T = 220 °C) mit obigem Schlicker beschichtet. Man erhielt am Ende einen Separator mit einer mittleren Porenweite von 450 nm.

30

Beispiel 5: Charakterisierung der Separatoren

Separator gemäß	LF* MS/cm	MacMullin*	Dicke μm	BP bar	Auftrag g/m^2	Gurley s
Vergleich	0,032	3,8	55	0,8	55	11,2
Beispiel 1	0,046	2,7	46		26	5,5
Beispiel 2	0,053	2,3	46		31	
Beispiel 3	0,047	2,6	49		32	
Beispiel 4	0,036	3,4	47	0,5	34	13,7

* Die Proben wurden zuvor wasserfrei getrocknet, als Elektrolyt dient eine 0,01 molare Lösung an LiClO_4 in Propylencarbonat

5 Bestimmung der MacMullin-Zahl:

Hierzu wurde bei 30°C zunächst mit einem Konduktometer (Metrohm) die Leitfähigkeit LF1 des reinen Elektrolyten (eine 0,01 molare Lösung an LiClO_4 in Propylencarbonat) bestimmt. Dann wurde der Separator mit Elektrolyt getränkt und hiervon ebenfalls die Leitfähigkeit LF2 bestimmt. Die MacMullin-Zahl ist das Verhältnis dieser beiden Leitfähigkeiten LF1/LF2.

10

Bestimmung des BP:

Der Bubble Point (BP) ist der Druck in bar, bei dem eine Gasblase durch eine vollständig benetzte Membrane (Separator) tritt. Er ist ein Maß für die Größe der größten Pore bzw. Fehlstelle in einer Membrane. Je kleiner der BP desto größer ist die größte Pore bzw. der größte Fehler (Loch).

15

Zur Messung des Bubble Points wurde eine Membrane mit einer Größe von 30 mm Durchmesser zugeschnitten. Die zugeschnittene Membrane wurde in der Benetzungsflüssigkeit (VE-Wasser) wenigstens einen Tag lang gelagert. Die so vorbereitete Membrane wurde in einer

20 Apparatur zwischen einer runden Sintermetallscheibe mit einem BP von ca. 0 bar (Messung ohne Membran), die als Stützmaterial dient, und einer Silikongummidichtung eingebaut, wobei die Apparatur oberhalb der Membran ein nach oben offenes Gefäß aufwies, welches den gleichen Querschnitt aufwies wie die Membran und mit 2 cm mit VE-Wasser gefüllt wurde, und unterhalb der Membran ein zweites Gefäß aufwies, welches ebenfalls den gleichen Querschnitt

25 wie die Membran aufwies, und welches mit einem Lufteinlass ausgerüstet war, über welchen

Pressluft über ein Druckminderventil in das Gefäß eingeleitet werden konnte. Die Membran wurde dabei unter der Sintermetallscheibe eingebaut, sodass die Sintermetallscheibe den Boden des oberen Gefäßes bildete und die Membrane das untere Gefäß abschloss. In 0,1 bar Schritten wurde anschließend der Druck im unteren Gefäß erhöht, wobei zwischen jeder Druckerhöhung
5 eine halbe Minute liegt. Nach jeder Druckerhöhung wurde die Wasseroberfläche im oberen Gefäß für ca. eine halbe Minute beobachtet. Beim Auftreten der ersten kleinen Gasbläschen an der Wasseroberfläche ist der Druck des BP erreicht und die Messung wurde abgebrochen.

Bestimmung der Gurley-Zahl

- 10 Die Gurley-Zahl wurde in der gleichen Apparatur bestimmt wie der BP. Bei der Bestimmung der Gurley-Zahl wurde aber die Zeit t bestimmt, die ein Gasvolumen von 100 ml benötigt um durch eine Fläche von $6,45 \text{ cm}^2$ (bei einem Druck von 31 cm Wassersäule des Gases) zu strömen. Die Zeit t ist die Gurley-Zahl.
- 15 Wie der Tabelle zu entnehmen ist, wurde in allen Fällen bei der Verwendung von Zeolithen eine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit festgestellt. Man erkennt, dass bei Verwendung von CBV600 (gemäß Beispiel 2) die Leitfähigkeit um 65% erhöht werden kann im Vergleich zum Vergleichsbeispiel ohne Zeolith. Entsprechend verringert sich auch die MacMullin-Zahl.

Patentansprüche

1. Separator für elektrochemische Zellen umfassend einen porösen Träger, der gewebte oder
ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer auf und in diesem Träger befindlichen porösen
5 anorganischen, nicht elektrisch leitfähigen Beschichtung aus durch einen anorganischen
Kleber miteinander und mit dem Träger verklebten Partikeln mit einer mittleren
Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm ,
dadurch gekennzeichnet,
dass die anorganische Beschichtung von 75 bis 99 Massenteile eines oder mehrerer Oxid-
10 Partikel der Elemente Al, Si und/oder Zr mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10
 μm aufweist und von 1 bis 25 Massenteile von Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße
von 0,5 bis 10 μm zumindest eines Zeolithen aufweist.
2. Separator gemäß Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Zeolith-Partikel die Zeolithe in der Na^+ - oder Li^+ -Form aufweisen.
3. Separator gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass der Träger flexibel ist und eine Dicke von weniger als 50 μm aufweist.
4. Separator nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Träger ein Polymervlies ist.
25
5. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Polymerfasern des Trägers, ausgewählt sind aus Fasern von Polyacrylnitril,
Polyamid, Polyester und/oder Polyolefin.
30
6. Separator nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

dass die anorganischen Kleber ausgewählt sind aus Oxiden der Elemente Al, Si und/oder Zr.

7. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

5 dadurch gekennzeichnet,

dass der anorganische Kleber Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von kleiner 20 nm aufweist und über ein partikuläres Sol hergestellt wurde oder ein anorganisches Netzwerk der Oxide aufweist, das über ein polymeres Sol hergestellt wurde.

10 8. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass zusätzlich ein anorganisches, Silizium aufweisendes Netzwerk vorhanden ist, wobei das Silizium des Netzwerks über Sauerstoffatome an die Oxide der anorganischen Beschichtung und über einen organischen Rest an den Träger, der Polymerfasern aufweist,
15 gebunden ist.

9. Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,

dadurch gekennzeichnet,

dass als Zeolith-Partikel Partikel, ausgewählt aus den Zeolithen Zeolith-A, Zeolith-Y, Zeolith-USY, ZSM-5 oder ZSM-9 vorhanden sind.
20

10. Verfahren zur Herstellung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Träger, der gewebte oder ungewebte Polymerfasern aufweist, mit einer
25 keramischen Beschichtung versehen wird, wofür auf und in den Träger eine Suspension aufgebracht wird und diese durch zumindest einmaliges Erwärmen auf und im Träger verfestigt wird, wobei die Suspension ein Sol und zumindest zwei Fraktionen von Partikel aufweist, von denen die erste Fraktion Oxidpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm , ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Al, Zr und/oder Si aufweist und
30 mit einem Anteil von 75 bis 99 Massenteilen vorhanden ist und von denen die zweite Fraktion Zeolith-Partikel mit einer mittleren Partikelgröße von 0,5 bis 10 μm aufweist und mit einem Anteil von 1 bis 25 Massenteilen vorhanden ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der eingesetzten Suspension vor dem Aufbringen auf den Träger zusätzlich noch ein Haftvermittler, der ausgewählt ist aus den organofunktionellen Silanen, beigelegt wird.

5

12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Haftvermittler ausgewählt ist aus 3-Aminopropyltriethoxysilan, 2-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Glycidyloxytrimethoxysilan, 3-methacryloxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan und Vinyltris(2-methoxyethoxy)silan.

10

13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen, Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen auf und in den Träger gebracht wird.

15

14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Träger ein Polymervlies eingesetzt wird, das Fasern ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyester, Polyamid und/oder Polyolefin aufweist.

20

15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension zumindest ein Sol einer Verbindung der Elemente Al, Si, oder Zr aufweist und durch Suspendieren der Partikel in zumindest einem dieser Sole hergestellt wird.

25

16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Sole durch Hydrolisieren einer Vorläuferverbindung der Elemente Al, Zr oder Si mit Wasser oder einer mit Wasser verdünnten Säure erhalten werden.

30

17. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Suspension ein polymeres Sol einer Verbindung des Siliziums aufweist.
- 5 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Sole durch Hydrolisieren einer Verbindung der Elemente Al, Zr oder Si mit Wasser
oder einer Säure oder eine Kombination dieser Verbindungen erhalten werden, wobei die
Verbindungen gelöst in einem wasserfreien Lösemittel vorliegen und mit dem 0,1- bis 100-
10 fachen Molverhältnis an Wasser hydrolysiert werden.
19. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die auf und im Träger vorhandene Suspension durch Erwärmen auf 50 bis 350 °C
15 verfestigt wird.
20. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Erwärmen der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyester für 0,5
20 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 200 bis 220 °C erfolgt.
21. Verfahren nach Anspruch 19,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Erwärmen der Suspension auf einem Polymervlies mit Fasern aus Polyamid für 0,5
25 bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 130 bis 180 °C erfolgt.
22. Verwendung eines Separators gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als Separator
in Batterien.
- 30 23. Lithiumbatterie, einen Separator gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweisend.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H0U2/16

According to International Patent Classification (IPC) into both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)

IPC 7 HOIG HOIM

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
X	<p>wo 03/073534 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; HENNIGE, VOL) 4 September 2003 (2003-09-04)</p> <p>page 1, paragraph 1 - paragraph 2</p> <p>page 2, paragraph 2 - page 3, paragraph 1</p> <p>page 4, line 1 - line 12</p> <p>page 6, line 1 - line 10</p> <p>page 9, paragraph 1</p> <p>example 1</p> <p>page 10, line 1 - page 12, line 2</p> <p>page 12, paragraph 1 - page 18, paragraph 1</p> <p>page 19, paragraphs 3, 4</p> <p>Claims 1-32</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-23

☒ Further documents are listed in this continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents

'A' document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

'E' earlier document but published on or after the international filing date

'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

'&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2005

Date of mailing of the international search report

02/11/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kuhn, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/051844

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Catßgory °	Citation of document, with indication, whereß appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	WO 99/15262 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; PENTH, BERND) 1 April 1999 (1999-04-01) cited in the application page 1, line 4 - line 18 page 3, line 11 - line 15 page 5, line 8 - line 14 page 6, line 18 - line 22 page 7, line 10 - page 8, line 1 -----	1-23
A	WO 00/38263 A (FINECELL CO., LTD; JANG, DONG, HUN; KIM, SA, HEUM; KIM, HAN, JUN; HONG) 29 June 2000 (2000-06-29) page 1, paragraph 1 page 8, line 1 - line 8 page 8, line 22 - page 10, line 6 page 11, line 13 - line 26 -----	1-23
A	US 2002/122986 A1 (LABARGE WILLIAM J ET AL) 5 September 2002 (2002-09-05) paragraphs '0012!, '0013! Claims 1,9 -----	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/051844

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
wo 03073534	A	04-09-2003	AU 2003210159	AI 09-09-2003
			CA 2477062	AI 04-09-2003
			CN 1639887	A 13-07-2005
			DE 10208277	AI 04-09-2003
			EP 1509960	A2 02-03-2005
			US 2005084761	AI 21-04-2005
wo 9915262	A	01-04-1999	AT 284756	T 15-01-2005
			AT 297247	T 15-06-2005
			CA 2272310	AI 01-04-1999
			CA 2272312	AI 01-04-1999
			CA 2272314	AI 01-04-1999
			CA 2272318	AI 01-04-1999
			wo 9915260	AI 01-04-1999
			wo 9915272	AI 01-04-1999
			wo 9915257	AI 01-04-1999
			EP 0951355	AI 27-10-1999
			EP 0959981	AI 01-12-1999
			EP 0939669	AI 08-09-1999
			EP 0946270	AI 06-10-1999
			NO 992432	A- 12-07-1999
			NO 992433	A 12-07-1999
			NO 992434	A 12-07-1999
			NO 992435	A 12-07-1999
			US 6309545	BI 30-10-2001
			US 6299778	BI 09-10-2001
			US 6340379	BI 22-01-2002
			US 6299668	BI 09-10-2001
wo 0038263	A	29-06-2000	CN 1331848	A 16-01-2002
			EP 1171927	AI 16-01-2002
			JP 2002543554	T 17-12-2002
			KR 2000041210	A 15-07-2000
US 2002122986	AI	05-09-2002	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abzeichen

PCT/EP2004/051844

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbols)

IPK 7 HOIG HOIM

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ⁰	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 03/073534 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; HENNIGE, VOL) 4. September 2003 (2003-09-04)</p> <p>Seite 1, Absatz 1 - Absatz 2</p> <p>Seite 2, Absatz 2 - Seite 3, Absatz 1</p> <p>Seite 4, Zeile 1 - Zeile 12</p> <p>Seite 6, Zeile 1 - Zeile 10</p> <p>Seite 9, Absatz 1</p> <p>Beispiel 1</p> <p>Seite 10, Zeile 1 - Seite 12, Zeile 2</p> <p>Seite 12, Absatz 1 - Seite 18, Absatz 6</p> <p>Seite 19, Absätze 3,4</p> <p>Ansprüche 1-32</p> <p style="text-align: center;">-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2005

Abschließdatum des internationalen Recherchenbeichts

02/11/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kuhn, T

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051844

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^U	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 99/15262 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; PENTH, BERND) 1. April 1999 (1999-04-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 4 - Zeile 18 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 15 Seite 5, Zeile 8 - Zeile 14 Seite 6, Zeile 18 - Zeile 22 Seite 7, Zeile 10 - Seite 8, Zeile 1</p> <p>-----</p>	1-23
A	<p>WO 00/38263 A (FINECELL CO., LTD; OANG, DONG, HUN; KIM, SA, HEUM; KIN, HAN, JUN; HONG) 29. Juni 2000 (2000-06-29) Seite 1, Absatz 1 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 8, Zeile 22 - Seite 10, Zeile 6 Seite 11, Zeile 13 - Zeile 26</p> <p>-----</p>	1-23
A	<p>US 2002/122986 A1 (LABARGE WILLIAM O ET AL) 5. September 2002 (2002-09-05) Absätze '0012!', '0013! Ansprüche 1,9</p> <p>-----</p>	1-23

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051844

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumen t	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
wo 03073534 A	04-09-2003	AU 2003210159 AI	09-09-2003
		CA 2477062 AI	04-09-2003
		CN 1639887 A	13-07-2005
		DE 10208277 AI	04-09-2003
		EP 1509960 A2	02-03-2005
		US 2005084761 AI	21-04-2005
wo 9915262 A	01-04-1999	AT 284756 T	15-01-2005
		AT 297247 T	15-06-2005
		CA 2272310 AI	01-04-1999
		CA 2272312 AI	01-04-1999
		CA 2272314 AI	01-04-1999
		CA 2272318 AI	01-04-1999
		wo 9915260 AI	01-04-1999
		Wo 9915272 AI	01-04-1999
		wo 9915257 AI	01-04-1999
		EP 0951355 AI	27-10-1999
		EP 0959981 AI	01-12-1999
		EP 0939669 AI	08-09-1999
		EP 0946270 AI	06-10-1999
		NO 992432 A	12-07-1999
		NO 992433 A	12-07-1999
		NO 992434 A	12-07-1999
		NO 992435 A	12-07-1999
		US 6309545 BI	30-10-2001
		US 6299778 BI	09-10-2001
		US 6340379 BI	22-01-2002
		US 6299668 BI	09-10-2001
wo 0038263 A	29-06-2000	CN 1331848 A	16-01-2002
		EP 1171927 AI	16-01-2002
		JP 2002543554 T	17-12-2002
		KR 2000041210 A	15-07-2000
US 2002122986 AI	05-09-2002	KEINE	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.